

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-110136

(43)Date of publication of application : 28.05.1986

(51)Int.Cl.

G03C 7/26

(21)Application number : 59-232790

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.1984

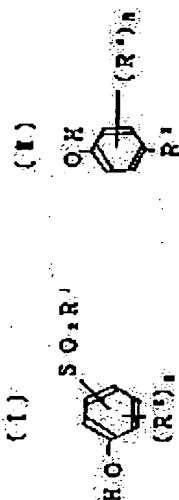
(72)Inventor : KASHIWAGI KANJI  
IJIMA TOSHIKUMI  
KUMASHIRO KENJI

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve dispersibility and colorability by providing a silver halide emulsion layer contg. the coupler dispersed by the high boiling org. solvent expressed by the specific chemical formula and the compd. expressed by the specific chemical formula on a base.

CONSTITUTION: The silver halide emulsion layer contg. the coupler dispersed by using the high boiling org. solvent contg. the compd. expressed by the formula II is provided on the base to form the silver halide photographic sensitive material. The compd. expressed by the formula I is required to be incorporated into at least one layer of the above-mentioned silver halide emulsion layer. In the formula I and the formula II, R1 denotes an alkyl group, aryl group, etc., R2 denotes a univalent group, S denotes 0W3 integer, R4 denotes an alkyl group of 1W20C, R2 denotes an alkyl group and cycloalkyl group of 1W20C. The total sum of members of carbon atoms of the groups R3 and R4 is 4W24 and n is 0W3 integer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

Best Available Copy

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-110136

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月28日

G 03 C 7/26

6771-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭59-232790

⑯ 出 願 昭59(1984)11月5日

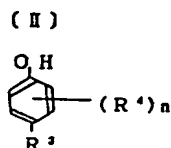
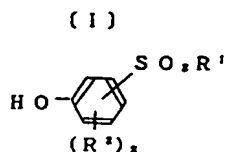
⑰ 発 明 者 柏 木 寛 司 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 飯 島 俊 文 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 熊 代 賢 二 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 社  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

## 明 細 書

1 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2 特許請求の範囲

1. 支持体上に、高沸点有機溶媒を用いて分散されたカブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中には、下記一般式(I)で示される化合物が含有されるとともに、前記高沸点有機溶媒が少なくとも下記一般式(II)で示される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。



但し上式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアミノ基を、R<sup>2</sup> は1価の基を、sは0から3の整数を表わし、sが2以上

のとき、R<sup>2</sup> は同じであっても異なってもよい。R<sup>4</sup> は炭素原子数1~20の直鎖または分枝のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は炭素数1~20の直鎖もしくは分枝のアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> とR<sup>4</sup> で表わされる基の炭素原子数の総和は4~24であり、nは0~3の整数を表わす。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関する。この種の材料は、カラー写真用フィルムの感光材料などとして利用される。

(従来技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は周知の如く、その乳剤層のハロゲン化銀が露光するとそこに部分的に銀が析出して潜像が形成され、これを現像すると現像液中の発色現像剤が銀に酸化されて酸化体となり、かかる発色現像剤の酸化物が乳剤中に予め含有されているカブラーと反応して色素を形成し、これにより発色するものである。ところ

で、近年におけるカラー写真技術においては、周知な技術蓄積の結果、ISO 感度で1000または1600を有するカラーネガフィルムの開発が行われている。これら以上の感度を有するカラーネガフィルムの開発も試みられているが、その場合、化学増感や分光増感等の手段が用いられている。しかし、かかる化学増感及び分光増感ばかりでなく、カプラー分散液からのアプローチも非常に有効である。

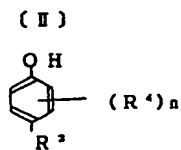
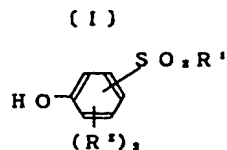
即ち、乳剤層を形成するための乳剤を作成するに際しては、カプラーを高沸点溶媒に溶解した後、これを分散させて乳剤とすることが行われている。発色性の点で、高沸点溶媒に溶解するのが有利からである。(但し、カプラーの溶解性の関係で、先に低沸点溶媒に溶かした後高沸点溶媒に溶かす場合もある。)

高沸点溶媒として、フェノール系のものが既知であり、これは分散安定性にすぐれており、かつ高発色性の溶媒であることが知られている。しかしフェノール系高沸点溶媒は、低露光域で形成される画像の濃度が十分に出なくなることがある。

って発色性が良好でしかも感度が速いハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

#### (発明の構成・作用)

上記の目的を達成すべく、本発明では、支持体上に高沸点有機溶媒を用いて分散されたカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中には下記一般式(I)で示される化合物が含有されるとともに、前記高沸点有機溶媒が少なくとも下記一般式(II)で示される化合物を含有するように構成する。



但し上式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアミノ基を、R<sup>2</sup> は1個の基を、s は0から3の整数を表わし、s が2以上

即ち、フェノール系高沸点溶媒を用いると、第1図に一点鎖線で示す従来の高沸点溶媒使用の特性曲線より、曲線が同図の左側に寄った、実線で示す感度の速い特性を得ることができる。つまり、同濃度値に達するためには、より低露光量ですむことになる。しかしながら、同図の破線で示す如く、特性曲線の足部の感度が低下し、所謂足切れ現象が見られるようになる。足切れ現象が起ると、結局低露光域での濃度が落ちてしまう。高沸点溶媒/カプラーの比を高くしても、最高濃度D<sub>90</sub>の値は上げられるとしても、この低露光域での濃度低下は避けられない。このため、フェノール系高沸点溶媒を用いると、低露光域での感度低下という問題があったものである。

#### (発明の目的)

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とする所は、カプラーの溶媒としてフェノール系高沸点溶媒を用いることにより安定な分散性と高発色性とを得るとともに、しかもその場合に低露光域での濃度低下を避けることができ、よ

のとき、R<sup>1</sup> は同じであっても異なってもよい。R<sup>4</sup> は炭素原子数1~20の直鎖または分岐のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は炭素数1~20の直鎖もしくは分岐のアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> とR<sup>4</sup> で表わされる基の炭素原子数の総和は4~24であり、n は0~3の整数を表わす。

なお(I)式中、R<sup>1</sup> で表わされる各基は、炭素原子数の総和が40以下のものが好ましい。またs は0であることが好ましく、s が1以上の場合、R<sup>2</sup> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、またはアリール基であることが好ましい。なおR<sup>1</sup> で表わされる基のうち炭素含有の各基は、その炭素数の総和が40以下のものが好ましい。-SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> は、-OHに対して、p-位であることが好ましい。

一般式(I)で示される化合物は、これを加えることにより、足部の感度低下が抑えられる。また、この一般式(I)で示される化合物は、硬調化剤としての機能をも有するものである。一般式

(Ⅱ)で示される化合物は、フェノール系高沸点溶媒の1種であり、高発色性をもたらすものである。このように、化合物(Ⅰ)(Ⅱ)を併用した結果、化合物(Ⅱ)により安定した分散性高い発色性を得ることができ、かつその場合の従来の難点であった足部の感度低下は、化合物(Ⅰ)により抑えられるので、感度も良好なものが得られる。

かつ化合物(Ⅰ)により感度が向上されるので、必ずしも高沸点溶媒(化合物(Ⅱ))の相対量を多くしなくとも十分な濃度・感度がもたらされることも期待される。

即ち、上記化合物(Ⅰ)(Ⅱ)を用いることにより、高密度化が可能となって高沸点溶媒を使用する場合の従来の難点が解決され、よって高沸点溶媒を用いたことによる高発色性の効果を十分に発揮させることができるものである。化合物(Ⅰ)による硬調化効果もある。

本発明は、乳剤中のハロゲン化銀粒子が多分散でも、<sup>単分散でも</sup>効果的に用いることができる。但し一般に、単分散粒子についてフェノール系高沸点溶媒を使

用すると、上記した低露光域での濃度低下が大きい。従ってこのような場合に硬調化作用を呈する化合物(Ⅰ)を用いると、その効果が特に顕著であるので、単分散粒子について殊に有利といえることができる。

上記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物は、好ましくは銀1モル当たり0.2~40g、更に好ましくは0.5~10gの量で使用できる。一般式(Ⅱ)で表わされる化合物は、同じく銀1モル当たり、好ましくは0.1~100g、更に好ましくは0.3~40gの量で使用できる。

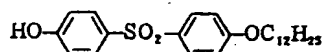
次に、本発明で用い得る上記一般式(Ⅰ)(Ⅱ)の化合物の具体例を示す。但し当然のことであるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

(以下余白)

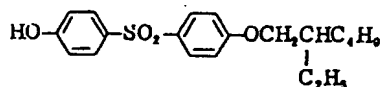


#### 一般式(Ⅰ)の化合物の例示

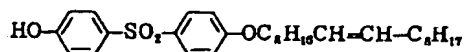
(Ⅰ-1)



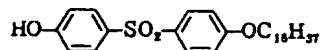
(Ⅰ-2)



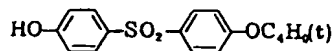
(Ⅰ-3)



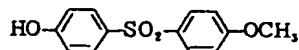
(Ⅰ-4)



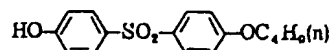
(Ⅰ-5)



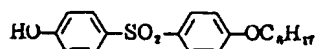
(Ⅰ-6)



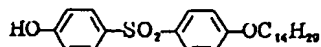
(Ⅰ-7)



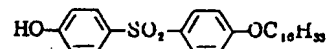
(Ⅰ-8)



(Ⅰ-9)



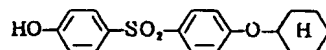
(Ⅰ-10)



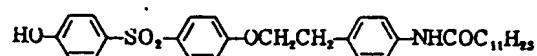
(Ⅰ-11)



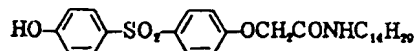
(Ⅰ-12)



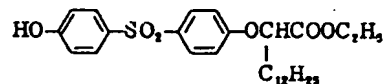
( I - 13 )



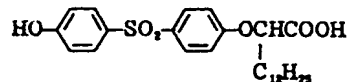
( I - 14 )



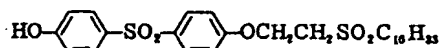
( I - 15 )



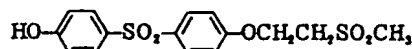
( I - 16 )



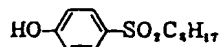
( I - 17 )



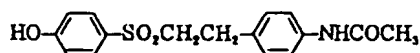
( I - 18 )



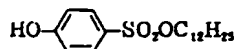
( I - 24 )



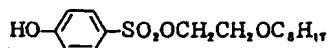
( I - 25 )



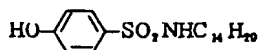
( I - 26 )



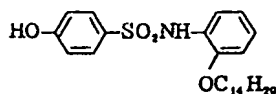
( I - 27 )



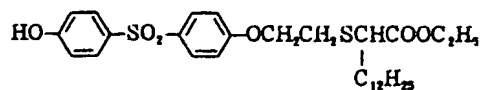
( I - 28 )



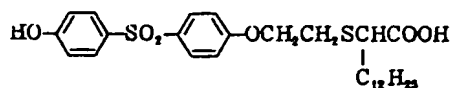
( I - 29 )



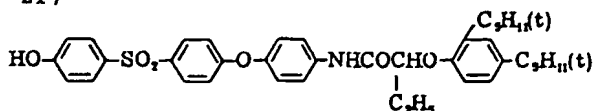
( I - 19 )



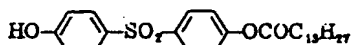
( I - 20 )



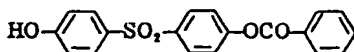
( I - 21 )



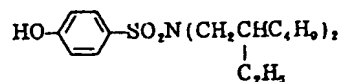
( I - 22 )



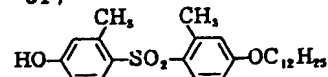
( I - 23 )



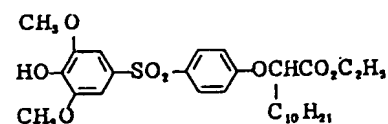
( I - 30 )



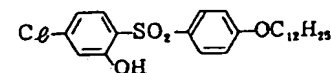
( I - 31 )



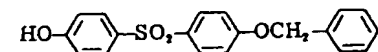
( I - 32 )



( I - 33 )

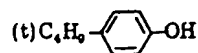


( I - 34 )

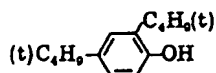


一般式(II)の化合物の例示

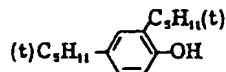
(II-1)



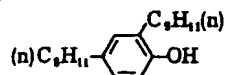
(II-2)



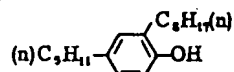
(II-3)



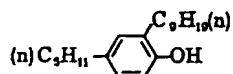
(II-4)



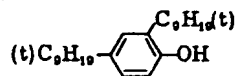
(II-5)



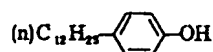
(II-6)



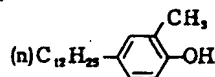
(II-13)



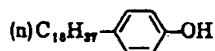
(II-14)



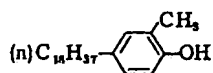
(II-15)



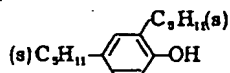
(II-16)



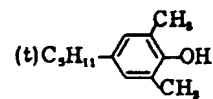
(II-17)



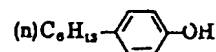
(II-18)



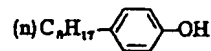
(II-7)



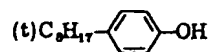
(II-8)



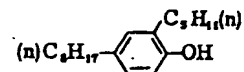
(II-9)



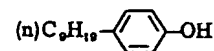
(II-10)



(II-11)



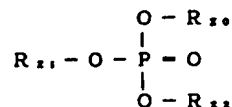
(II-12)



前記一般式(II)で表わされる本発明のフェノール系高沸点溶媒は、例えば常圧での沸点が150℃以上の他の高沸点有機化合物と併用することもできる。

併用することのできるこのような高沸点有機化合物は、好ましくは、下記一般式(III)で示されるリン酸エステル系化合物、または(IV)で示されるフタル酸エステル系化合物である。

一般式(III)



式中、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は、それぞれアルキル基またはアリール基を表わす。

前記一般式(III)で示されるリン酸エステル系化合物において、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ および $R_{22}$ は、それぞれ、直鎖または分岐のアルキル基またはアリール基を表わすが、とりわけ、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、および

$R_{12}$ で表わされる基の炭素原子数の総和は6~50であることが好ましい。また、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は互いに同一であっても、異なってもよい。

$R_{10}$ 、 $R_{11}$ または $R_{12}$ で表わされるアルキル基は、例えば、エチル基、プロピル基、*i*-ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、*iso*-オクチル基、*sec*-ノニル基、ドデシル基、*iso*-ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等であり、またアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基等である。これらのアルキル基およびアリール基は置換基を有していても良く、アルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられ、アリール基の置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基を挙げることができる。これらの置換基はその2種以上がアルキル基、またはア

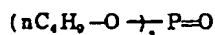
リール基に導入されていてもよい。

以下に一般式(Ⅲ)で表わされるリン酸エステル系化合物の代表的具体例を示すが、これらに限定されない。

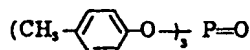
(以下余白)



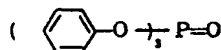
[ Ⅲ - 1 ]



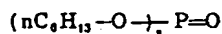
[ Ⅲ - 2 ]



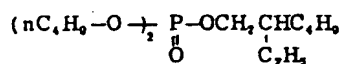
[ Ⅲ - 3 ]



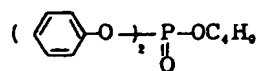
[ Ⅲ - 4 ]



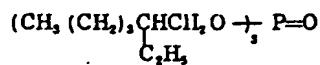
[ Ⅲ - 5 ]



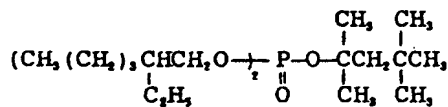
[ Ⅲ - 6 ]



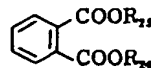
[ Ⅲ - 7 ]



[ Ⅲ - 8 ]



一般式(Ⅳ)



式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を要し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は互いに同じでも異なってもよく、各々の炭素原子数は3~20である。

$R_{11}$ および $R_{12}$ で表わされるアルキル基は、例えばメチル基、プロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、iso-オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等であり、アリール基は、フェニル基、ナフチル基等であり、アルケニル基は、ブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基、オクタデセニル基等であり、シクロアルキル基は、シクロヘキシル基等である。これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基およびシクロアルキル基は置換基を有していてもよく、アルキル基、アルケニル基およびシクロアルキル基の置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられ、アリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原

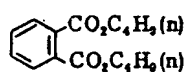
子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。これらの置換基はその2つ以上をアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基に導入しても差し支えない。

以下に前記一般式(IV)で表わされるフタル酸エステル系化合物の代表的具体例を示す。但し勿論、これらに限定されない。

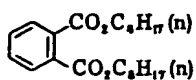
(以下余白)



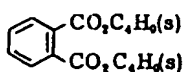
[ IV - 1 ]



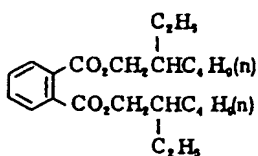
[ IV - 2 ]



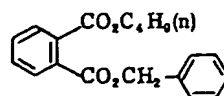
[ IV - 3 ]



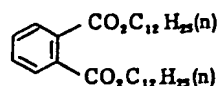
[ IV - 4 ]



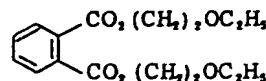
[ IV - 5 ]



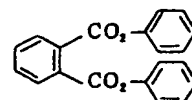
[ IV - 6 ]



[ IV - 7 ]



[ IV - 8 ]





併用する溶媒は、その種類により、一般式(Ⅱ)の高沸点溶媒の効果を損なわない範囲で用いることができる。

本発明の一般式(Ⅰ)の高沸点溶媒は、例えばカブラー含有の発色乳剤層に適用することができる。高感度層と低感度層との2層を有する場合は、好ましくは高感度層に適用するが、これに限られない。勿論、他の乳剤層、例えば発色層と隣接する層に単独に、あるいは発色層と併用して使用することもできる。(Ⅰ)の溶媒と併用して他の溶媒を用いた場合も同様である。一般式(Ⅱ)の化合物も、同様に使用できる。

分散状態は、多分散でも、実質的に単分散でもよい。これらの好ましい状態については、後述する。

一般式(Ⅰ)の高沸点溶媒を用いてカブラーを溶解するに際しては、高沸点溶媒についての種々の技術を適用して、使用することができる。

例えば米国特許第2322027号明細書に記載されている如く、カブラーをこのような高沸点溶媒に

と混和しない高沸点有機溶媒をあげることができる。また、低沸点溶媒としては、たとえばメチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メトキシトリグリコールアセテート、アセトン、メチルアセトン、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチルアセテート、ブチルアセテート、イソプロピルアセテート、ブタノール、クロロホルム、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、フッ化アルコール等をあげることができる。低沸点溶媒は、本発明の(Ⅱ)式の化合物と併用する高沸点溶媒に代えて用いることができる。さらにまたこれらの各溶媒はそれぞれ単独あるいは2種以上用いることにより、(Ⅱ)式の化合物と併用して用いることができる。なお別法として水溶性基を有するカブラーの場合にはフィッシャー型すなわちアルカリ液に溶解して使用することも可能である。またカブラー及び併用可能化合物の一方を分散による方法で、他方

溶解して含有せしめて用いることができる。また米国特許第2801170号明細書に記載されている如く、カブラーと高沸点溶媒を別々に微細な粒子に分散したのち混合して使用することもできる。またこれらの分散による方法においては低沸点溶媒を使用する事も好ましい方法としてあげられる。その際、併用可能化合物はカブラーと混合し分散することあるいはカブラーとは別々に分散して使用することも可能であり、また低沸点溶媒を使用した場合は、米国特許第2801171号明細書あるいは特公昭49-8099号公報に記載されているような方法で分散液中より低沸点溶媒を除去することも可能である。

前記したもののほか、併用できる溶媒類の中で好ましいものは、高沸点溶媒としてはジエチルラウリルアミド、ジブチルラウリルアミド、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ヘキサメチルホスホルアミド、さらに、米国特許第3779765号明細書、特開昭49-90523号公報、特公昭48-29060号公報に記載の水

をフィッシャー型の方法で同一層中に添加することもできる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、必要に応じて前記の如き種々の写真用添加剤を含有せしめたハロゲン化銀乳剤層およびその他の構成層を支持体上に塗設することによって製造される。有利に用いられる支持体としては、例えば、バライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス紙、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、ポリビニルアセタール、ポリプロピレン、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリスチレン等があり、これらの支持体はそれぞれのハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

これらの支持体は必要に応じて下引加工が施される。

次に、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用し得るハロゲン化銀について述べる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等の通常のハロゲ

ン化銀写真乳剤に使用される任意のものが含まれる。

これらのハロゲン化銀粒子は、粗粒のものでも、微粒のものでもよく、粒径の分布は狭くても広くてもよい。また、これらのハロゲン化銀粒子の結晶は、正常晶でも双晶でもよい。どちらかという粒子は粗粒の方がよく、また、粒径の分布が狭く、結晶は正常晶のものの方が好ましい。本発明に用いるハロゲン化銀は、粒径は任意であるが、 $0.6 \sim 2.0 \mu$ が好ましい。また、単分散でも多分散でもよい。但し、実質的に単分散の方が効果的である。ここで、単分散性のハロゲン化銀（粒子）とは、ハロゲン化銀粒子の粒度分布の標準偏差  $S$  および平均粒径  $\bar{r}$  において、次式で定義される標準偏差  $S$  を平均粒径  $\bar{r}$  で割った時、その値が 0.20 以下のものが好ましい。

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{r} - r_i)^2 n_i}{\sum n_i}}$$

異質の層状構造をしたいいわゆるコア・シェル型のものであってもよい。この場合、表面層（2つ以上のシェルを有するダブル・コア・シェル型の場合は、最外のシェルを意味する。以下同じ）のハロゲン化銀の沃化銀含有率が実質的に変化しないように、各々のハロゲン化銀粒子が構成されることが好ましい。ここに「実質的に変化しない」とは、平均粒径が変化した場合でも表面層の沃化銀含有率は実質的に変化しない事を意味し、具体的には、粒子間の表面層の沃化銀含有率の差が 0.5 モル % を越えない事が好ましい。これによって、現像活性を増えと共に化学熟成の安定化を図ることも可能となる。本発明においてコア・シェル型ハロゲン化銀粒子を用いるとき、その表面層は全粒子重量の 50 % 以下、特に 20 % 以下に構成される事が好ましい。また表面層の沃化銀含有率は 10 モル % 以下の沃臭化銀であり、特に好ましくは沃化銀含有率が実質的に 0 である臭化銀が好ましい。そして該コア・シェル型におけるコア（表面層以外の部分、以下同じ。）の沃化銀含有率は 0 ~ 15 モル

$$\frac{S}{\bar{r}} \leq 0.20$$

$$\text{更に } \frac{S}{\bar{r}} \leq 0.15 \text{ であることが特に好まし$$

い。

ここで言う平均粒径  $\bar{r}$  とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、また立方体や球状以外の形状の粒子の場合はその投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であって、個々のその粒径が  $r_i$  であり、その数が  $n_i$  である時、下記の式によって  $\bar{r}$  が定義されたものである。

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}$$

これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであっても、内部と外部が

% の沃化銀を含有するハロゲン化銀である事が好ましい。

また、これらのハロゲン化銀は潜像を主として表面に形成する型のもので、粒子内部に形成する型のものでよい。これらのハロゲン化銀粒子は、当業界において慣用されている方法によって調製することができる。そしてこのハロゲン化銀は一般にゼラチン中に分散されるが、ゼラチンの他例えばポリビニルアルコール等のポリマー類もゼラチンに代えあるいはゼラチンと混合して用い得る。

上記のハロゲン化銀を含む写真乳剤は、種々の化学増感剤により増感することができる。化学増感剤としては貴金属増感剤、硫黄増感剤、セレン増感剤及び還元増感剤の単独または併用ができる。更に本発明に使用されるハロゲン化銀写真乳剤は必要に応じて、種々の増感色素を用いて分光増感することができる。即ち所望の波長域に光学的に増感することができ、例えばゼロメチン色素、モノメチン色素、ジメチン色素、トリメチン色素等

のシアニン色素あるいはメロシアニン色素等の光学増感剤を単独あるいは併用して（例えば超色増感）光学的に増感することができる。

また本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、その乳剤層及び／または必要に応じて形成される他の構成層（例えば中間層、下引層、フィルター層、保護層、受像層等）に目的に応じて種々の写真用添加剤を含むことができる。

例えばアザインデン類、トリアゾール類、テトラゾール類イミダゾリウム塩、テトラゾリウム塩、ポリヒドロキシ化合物等の安定剤やカブリ防止剤；アルデヒド系、アジリジン系、イノオキサゾール系、ビニルスルホン系、アクリロイル系、アルボジイミド系、マレイミド系、メタンスルホン酸エステル系、トリアジン系等の硬膜剤；第8属の金属（たとえばロジウム、ルテニウム）あるいはカドミウム、タリウム等の暗調調整剤；ベンジルアルコール、ポリオキシエチレン系化合物等の現像促進剤；クロマン系、クラマン系、ビスフェノール系、亜リン酸エテル系の画像安定剤；ワック

めに添加するラテックスとしてはアクリル酸エステル、ビニルエステル等と他のエチレン基を持つ単量体との共重合体を挙げることができる。ゼラチン可塑剤としてはグリセリン、グリコール系化合物等を挙げることができ、増粘剤としてはスチレン-マレイン酸ソーダ共重合体、アルキルビニルエーテル-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

更に本発明において使用し得るカブラーから形成される色画像の光堅牢性を向上させるために、該乳剤層もしくはその隣接層内にp-アルコキシフェノール類、フェノール性化合物類を添加することができる。

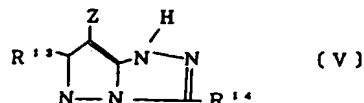
また本発明の感光材料には、芳香族1級アミノ現像主剤の空気酸化による不必要なカブリや汚染を防止したり、現像時に隣接層へ現像主剤の酸化生成物の拡散による混色を防止するために、ハロゲン化銀乳剤層あるいは中間層に、米国特許第2728659号、同第2732300号、同第3700453号および特開昭50-15438号公報及び特願昭54-2551号等に関連されているアルキル置換ヒドロキノン化

ス、高級脂肪酸のグリセライド、高級脂肪酸の高級アルコールエステル等の潤滑剤等を挙げることができる。また界面活性剤として塗布助剤、乳化剤、処理液等に対する浸透性の改良剤、消泡剤あるいは感光材料の種々の物理的性質のコントロールのための素材として、アニオン型、カチオン型、非イオン型あるいは両性の各種のものが使用できる。モルダントとしてはN-グアニルヒドラゾン系化合物、4級オニウム塩化合物等が有効である。帯電防止剤としてはジアセチルセルローズ、スチレン-フルオロアルキルリジウムマレエート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体とp-アミノベンゼンスルホン酸との反応物のアルカリ塩等が有効である。色濁り防止剤としてはビニルピロリドン単量体を含むポリマー、ビニルイミダゾール単量体を含むポリマー等を挙げることができる。マット剤としてはポリメタアクリル酸メチル、ポリスチレンおよびアルカリ可溶性ポリマーなどが挙げられる。またさらにコロイド状酸化珪素の使用も可能である。また膜物性を向上するた

合物を使用することができる。

本発明のカブラーとしては、種々のカブラーを用いることができ、有用なカブラーとして、開鎖メチレン系イエローカブラー、ピラゾロン系マゼンタカブラー、ピラドロリアゾール系マゼンタカブラー、インダゾロン系マゼンタカブラー等のマゼンタカブラー、フェノール系またはナフトール系シアンカブラーを例示することができる。

例えばピラゾロトリアゾール系カブラーつまり1H-ピラゾロ(3,2-C)-S-トリアゾール型カブラーの内好ましいものは、次の一般式(V)であらわされる。



式中、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  はアルキル基またはアリール基を表し、Zは水素原子または発色現像主剤の酸化生成物とのカップリング反応により離脱し

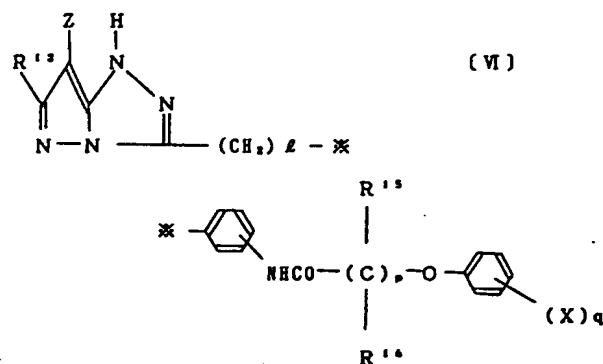
得る基を要す。この $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアルキル基は炭素数1から18（但し置換基の炭素は除く）の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えば、メチル基、メトキシメチル基、エチル基、tert-ブチル基、オクチル基等である。このアルキル基は置換基を有していてもよい。また一般式（V）の $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアリール基は、好ましくは、フェニル基である。このアリール基は置換基を有することができる。これらアルキル基およびアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基、アリール基、アルキル基等が挙げられる。 $R^{14}$ は好ましくはアリール基で置換されたアルキル基、即ちアラルキル基であり、特に好ましくはバラスト化されたアラルキル基である。また $R^{13}$ は好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

一般式（V）のZで示される発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応により離脱し得る基としては、具体的には、ハロゲン原子（例えば

塩素原子、臭素原子、溴素原子、フッ素原子）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基、p-ブタンスルホンアミドフェノキシ基、p-tert-ブチルカルボアミドフェノキシ基等）、置換アリール基（例えばメトキシフェニル基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、ヘテロ環チオ基（例えば、1-エチルテトラゾール-5-チオイル基）等があげられるが、好ましくはハロゲン原子、特に好ましくはクロール原子である。

一般式（V）で示されるマゼンタカブラーは、更に好ましくは（VI）で示される二当量マゼンタカブラーである。

（以下余白）



式中、 $R^{13}$ , Zは上記定義と同義である。 $R^{13}$ および $R^{14}$ は、水素原子、アルキル基を要し、このアルキル基は、好ましくは、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、iso-ブチル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、ステアシル基等であり、そして $R^{13}$ および $R^{14}$ は各々同一でも異なってもよい。

Xは炭素数1から20の直鎖又は分岐のアルキル基、（例えばメチル基、エチル基、t-ペンチル基、t-ブチル基、n-ペンタデシル基等）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ヒドロキシ基を要す。

$l, p, q$ は各々0から4の整数を表わし、好ましくは、 $l$ は0から3、 $p$ は1から3、 $q$ は1および2の整数をそれぞれ要す。

以下に本発明の実施に使用し得るマゼンタカブラーの代表的な具体例を一般式（V）における $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , Zを特定することにより記載する。以下の記載、及び後記実施例で用いたマゼンタカブラーを好ましく使用することができるが、当然のことながら本発明はこれらに限定されない。

（以下余白）



(吉)

カブツ-N o	R <sup>12</sup>	Z	R <sup>14</sup>
C-9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} - \text{X} \\   \\ \text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t}) \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{NHCOCOC}_6\text{H}_4\text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$
C-10	$\text{CH}_3 -$	$\text{C} \ell -$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t}) \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{NHCOCOC}_6\text{H}_4\text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C-11	$\text{C}_6\text{H}_5 -$	$\text{C} \ell -$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{NHCOCOC}_6\text{H}_4\text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OC}_6\text{H}_{13} \end{array}$

(七)

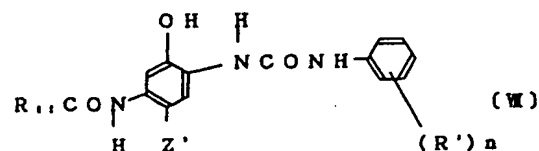
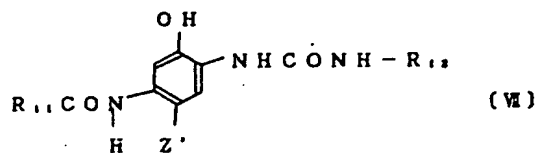
[illegible]

（廣告）

カブツ-No	R <sup>13</sup>	Z	R <sup>14</sup>
C-5	CH <sub>3</sub> -	Cℓ -	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{NHCOCHO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $
C-6	CH <sub>3</sub> -	Cℓ -	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{NHCOCHO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $
C-7	CH <sub>3</sub> -	Cℓ -	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{NHCOCHO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $
C-8	CH <sub>3</sub> -	Cℓ -	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{NHCOCHO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $

(续言)

またフェノール系シアノカブラーとしては、通常広く用いられるものの他、2位がウレイド基で置換しているウレイド系カブラーを例示することができる。このウレイド系カブラーには、例えば次の一般式〔VI〕〔VII〕で示されるものがある。

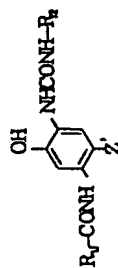


上記式中、R<sub>11</sub> はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、Z' は現像主薬との酸化カップリング時に離脱しうる基（例えばハロゲンなど）を表わし、R<sub>12</sub> はアルキル基、シクロアルキル基、

[illegible]












フェニル基又は複素環基をあらわす。各基は置換基を有しても有してなくてもよい。これはⅥ式に示すもので、その R' は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、エステル基、アミド基、イミド基、スルホニル基、スルフアミド基、シアノ基、ニトロ基を表わす。n は 1 ～ 5 の整数を表わし、複数置換されるときは、それぞれ同じであっても異なっても良い。R' が特に m 又は p 位に置換するハロゲン原子、置換スルホニル基、スルホンアミド基、スルフアモイル基、ポリフルオロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、n が 1 又は 2 であるカブラーを用いることができる。

以下に、本発明を実施する際に用い得るシアンカプラーの代表的具体例を記載する。以下の例示、及び後述する実施例で用いたものを、好ましく使用できる。但し当然のことながら、この場合もシアンカプラーがこれに限定されるものではない。














カブラー族	R <sub>11</sub>	R <sub>7</sub>	Z'
1	$C_{10}H_8OCO-$ 		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	(t)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		H
3	(t)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -  C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (t)		H
4	(t)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -  C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (t)		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>















つづき

カブラー/No	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
5	HO-  -OCH- (t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F
6	HO-  -SO <sub>2</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
7	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CN	H
8	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CN	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
9	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CN	H











つづき

カブラー/No	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
10	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CN	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
11	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CN	-O-  -OCH <sub>3</sub>
12	CH <sub>3</sub> -NSO <sub>2</sub> -NH-  -OCH- CH <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
13	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CF <sub>3</sub>	F
14	HO-  -OCH- (t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

つづき

カブラー/No	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
15	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -NH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub>
16	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O-  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-S-  -NO <sub>2</sub>
17	 -CH <sub>2</sub> O-  -SO <sub>2</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -CONH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (t)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
18	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
19	HO-  -OCH- (t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -COO- 	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

つづき

カブラー/No	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
20	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
21	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
22	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
23	(t)C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> -  -OCH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
24	 -O-CH- C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub>	 -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

つづき

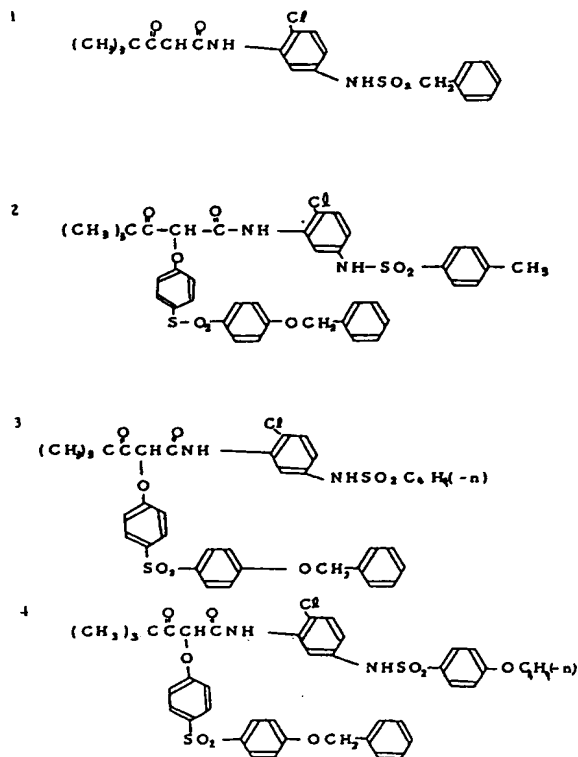
カブラー族	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
25	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>
26	(t)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
27	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
28	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H
29	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H

次に、イエローカブラーの具体例を例示する。  
以下記すもの、及び後記する実施例にて使用するものを好ましく用いることができるが、勿論これに限定されるわけではない。

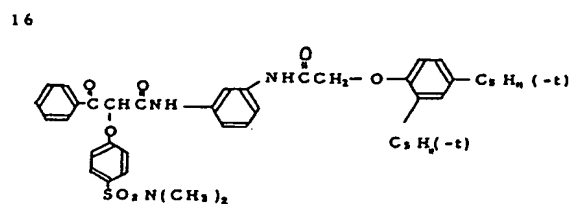
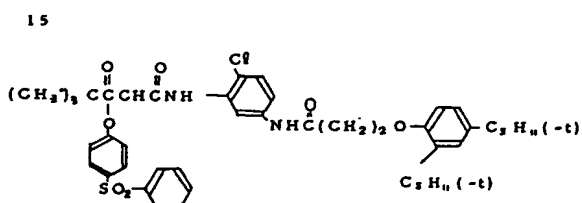
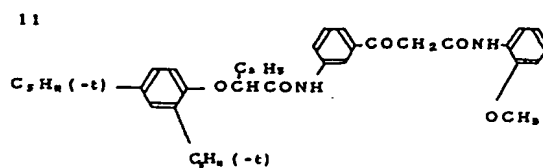
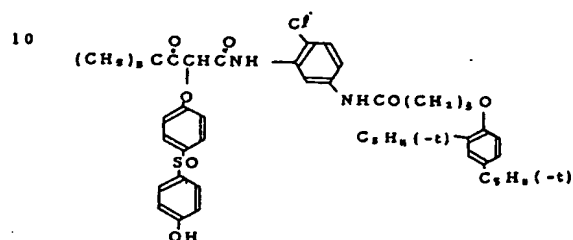
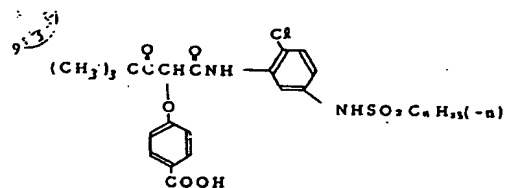
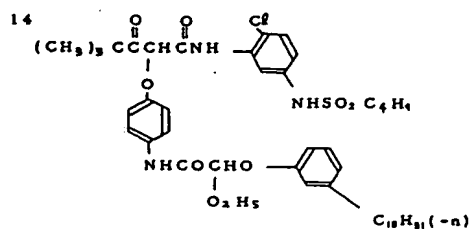
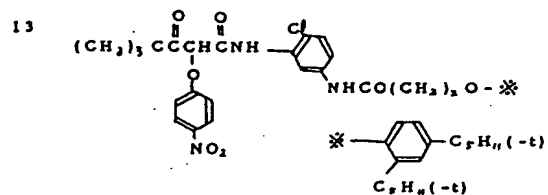
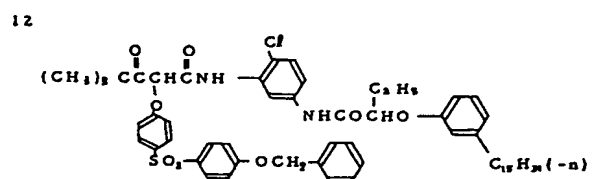
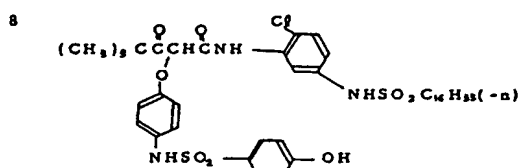
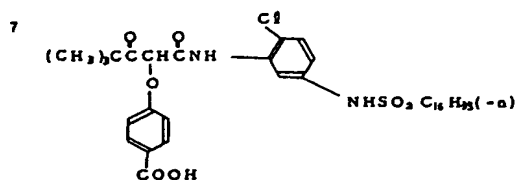
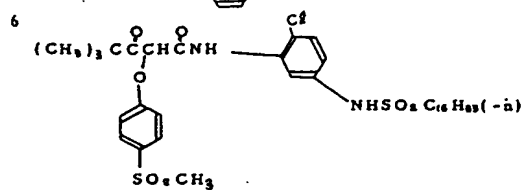
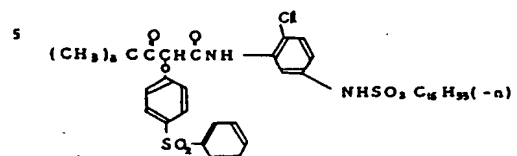
(以下余白)

つづき

カブラー族	R <sub>11</sub>	R <sub>2</sub>	Z'
30	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	H
31	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
32	(t)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-CN	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>







(以下空白)

これらのカプラーに組合せてオートマスクをするためのカラードカプラー（例えばカプラーの活性点に結合基としてアゾ基を有するスプリットオフ基が結合したカプラー）、オサゾン型化合物、現像拡散性色素放出型カプラー、現像抑制剤放出型化合物（芳香族第1級アミン現像主剤の酸化体と反応して現像抑制型化合物を放出する化合物であり、芳香族第1級アミン現像主剤の酸化体と反応して有色の色素を形成するいわゆるDIRカプラーならびに無色の化合物を形成するいわゆるDIR物質の両方を含む）などを用いることも可能である。又これらのカプラーをハロゲン化銀カラー写真感光材料中に含有せしめるには、カプラーについて用いられる種々の技術を適用することができる。

例えば化合物(II)の高沸点溶媒を用いる場合、これに溶解して含有せしめる事もでき、またカプラーと高沸点溶媒とを別々に微細な粒子に分散したのち混合して使用することもできる。またこれらの分散による方法において、前述した他の高沸

点にアリアルアゾ基を置換した化合物が用いられ、例えば米国特許第2521908号、同第3034892号、英国特許第1255111号、特開昭48-22028号などに記載されている化合物が挙げられる。

更に米国特許第3476563号、特開昭50-10135号、同第50-123341号などに記載されているような発色現像主剤の酸化生成物との反応で色素が処理液中に流出していくタイプのカラードシアンカプラーも用いることができる。

また写真特性を向上するために、所謂コンピーティングカプラーと呼ばれる無色色素を形成するカプラーを含むことができる。

更に、各発色層は、実質同一感色性の感度の異なる2層以上の層を有するように構成でき、これら各高感度乳剤層に、必要に応じてDIR化合物や媒染剤等を含有させることができる。（但し高感度層に限定されることはない。）これら種々の化合物を感光材料中に含有せしめるには、含有せしめる構成層の塗布液中に種々の形態で含有せしめることができ、この場合従来よりカプラーについ

て点溶媒が併用できるほか、低沸点溶媒を併用することもできる。これらの各溶媒は当然それぞれ単独でも、あるいは2種以上併用して用いることができる。

またマスキングカプラーとしてのカラードカプラーを併用することもできる。このマスキングカプラーとしてのカラードマゼンタカプラーとしては、一般的にはカラーレスマゼンタカプラーの活性点にアリアルアゾ基を置換した化合物が用いられ、例えば米国特許第2801171号、同第2983608号、同第3005712号、同第3684514号、英国特許第9321号、特開昭49-123625号、同第49-131448号等に記載されている化合物を挙げることができる。

更に米国特許第3419391号に記載されているような発色現像主剤の酸化生成物との反応で色素が処理液中に流出していくタイプのカラードマゼンタカプラーも用いることができる。

マスキングカプラーとしてのカラードシアンカプラーとしてはカラーレスシアンカプラーの活性

で用いられ種々の技術を適用することができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、必要に応じて前記の如き種々の写真用添加剤を含有せしめたハロゲン化銀乳剤層およびその他の構成層（例えばイエローフィルター層、保護層など）を支持体上に塗設することによって製造される。発色のための乳剤層は、前述の如く、高感度層と低感度層との重層に構成することができる。これら構成層を支持する支持体として有利に用いられるものには、例えば、バライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス紙、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、ポリビニルアセタール、ポリプロピレン、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリスチレン等があり、これらの支持体はそれぞれのハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

これらの支持体は必要に応じて下引加工が施される。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は露光後通常用いられる種々の方法により現像処理することができる。即ち本発明の感光材料の処理に用いることができる発色現像主薬は、現像主薬を含むpHが8以上が好ましく、より好ましくはpHが9~12のアルカリ性水溶液である。この現像主薬としての芳香族第1級アミノ現像主薬は、芳香族環上に第1級アミノ基を持ち、露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物、またはこのような化合物を形成する前駆体を意味する。

上記現像主薬としてはp-フェニレンジアミン系のものが代表的であり次のものが好ましい例として挙げられる。

4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、

本発明の感光材料を像様露光し、発色現像処理後、常法により漂白処理を行うことができる。この処理は定着と同時でもまた別個でもよい。この処理液は必要に応じて定着剤を加えることにより漂白定着溶とすることもできる。漂白剤としては種々の化合物が用いられ、漂白促進剤をはじめ、種々の添加剤を加えることもできる。

#### (発明の実施例)

次に本発明の一実施例について説明する。なお当然のことではあるが、以下に示す実施例は本発明の例証であり、これにより本発明が限定されるものではない。

ここでは、カプラーを含む乳剤層1層と保護層との2層の感光材料から成る試料に本発明を適用した場合(実施例1~3)と、カプラーを含む乳剤層を多層に形成した感光剤試料に本発明を適用した場合(実施例4)とを例示して、説明する。

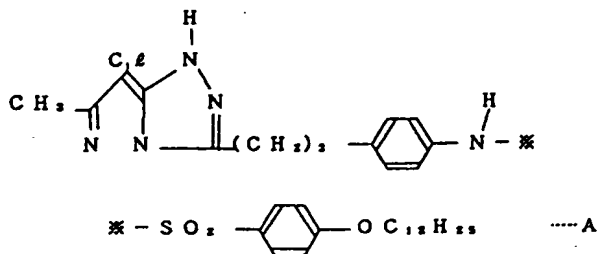
#### (実施例1)

本実施例では、マゼンタ発色カプラーを用いた。即ち具体的には本実施例では、マゼンタ発色カプ

3-β-メタンスルホンアミドエチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N,N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-(β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリンやこれらの塩、例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などである。

更に特開昭48-64932号、同50-131526号、同51-95849号公報およびベントらによるジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサィティー第73巻3100~3125(1951)などに記載の化合物も用いることができる。またこれらの発色現像液には必要に応じて種々の添加物たとえばアルカリ剤、pH調節剤あるいは緩衝剤、現像促進剤、カブリ防止剤、保恒剤などが加えられる。

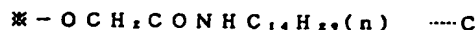
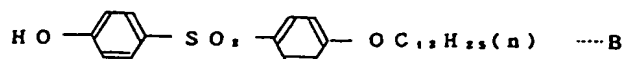
ラーとして、次のA式で表わされるピラゾロトリアゾールカプラーを用いた。これは前記したカプラーNoC-19に対応する。



カプラーを溶解する溶媒に使用する一般式(II)の高沸点溶媒としては、ジターシャリーノニルフェノール(DNP)を採用した。これは前記した式(II-13)で表わされる化合物である。

なお比較例として、トリクレジルフォスフェート(TCP)を溶媒として用いた場合についてデータをとった。

一般式(I)で示される化合物としては、次の式B、式Cで示されるものを使用した。



上記化合物Bは前記した式(I-1)で示されるもの、Cは式(I-14)で示されるものに対応する。

なお比較例として、このような一般式(I)の化合物を加えない場合についてもデータをとった。

本例の各層は次のようにして調整した。

#### 第1層...

緑感性に色増感された1.8gの高感度緑感性単分散沃臭化銀乳剤(1mol%-3.0mol%,  $r=1.6\mu$ 。S/rは好ましくは0.1~0.15の範囲で選ばれる) 1.9gのゼラチン並びに0.20gのマゼンタカプラー、及び0.049gのカラードマゼンタカプラーを溶解し

に示す。

#### (発色現像液)

4-アミン-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2 硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロトリ酢酸・3 ナトリウム塩(1水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g

水を加えて1ℓとする。

#### (漂白液)

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸 2アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0ml
水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH	

た、0.06gのDNP(ジターシャリーニルフェノール)を含有する高感度緑感性乳剤層。(なお、「単分散」とは実質的に単分散であることを示す。以下同じ)。

#### 第2層...

0.15gの黄色コロイド銀、0.2gの汚染防止剤を溶解した0.11gのDBP及び1.5gのゼラチンを含有するイエローフィルター層。

上記2層各々には上記組成物の他にゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。

各試料は、次の処理工程で処理した。

#### 処理工程

発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾燥	

各処理工程において使用した処理液組成を下記

6.0に調整する。

#### (定着液)

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.6g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

#### (安定化液)

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(小西六写真工業株式会社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

各試料について得られた結果を第1表に示す。

第1表は、該表に示す試料の各々についての、カブリ(Fog)、足部感度 $S_1$ 、 $S_2$ (Fog+0.1)、 $S_3$ (Fog+0.3)のデータをそれぞれ記載してある。

第1表から明らかなように、高沸点溶媒として本発明に係るものを用いず、TCPを使用した試料1-1~1-3は、それぞれ足部の相対感度が低く、足切れ現象を起こしている。また、本発明

に係る式(1)の化合物を用いない試料は、TCPを使用したもの(1-1)は勿論、本発明の高沸点溶媒たるDNPを使用したもの(1-4)についても、やはり足切れ現象を呈し、好ましくない。これに対し、本実施例たる試料1-5、1-6については、足部の感度が良好で足切れが発生せず、低露光域での濃度低下を避けることができた。

(以下余白)



第 1 表

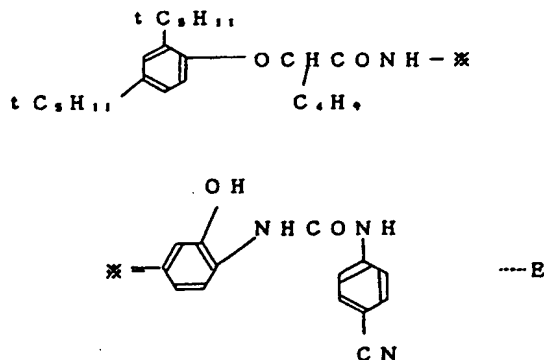
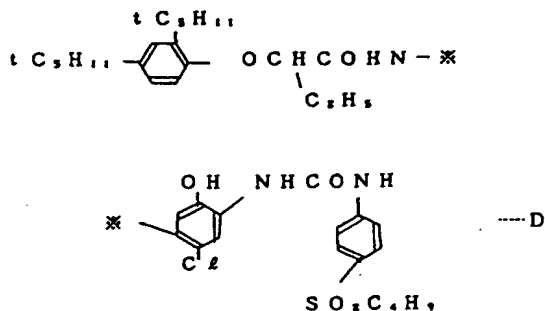
試料No	カプラー 種類	硬調剤 種類	式(1)の化合物 種類	1mol 当りのmol	高沸点 溶媒	Fog	S <sub>1</sub> Fog0.1	S <sub>2</sub> Fog0.3
1-1	A	A	-	-	TCP	0.26	100	100
1-2	A	A	B	9.0×10 <sup>-3</sup>	TCP	0.27	105	124
1-3	A	A	C	9.5×10 <sup>-3</sup>	TCP	0.27	108	125
1-4	A	A	-	-	DNP	0.28	108	100
1-5	A	A	B	9.0×10 <sup>-3</sup>	DNP	0.28	115	140
1-6	A	A	C	9.5×10 <sup>-3</sup>	DNP	0.28	116	139
						比較例		
						実施例		

(実施例2)

本実施例では、シアン発色カプラーを用いた。本発明の高沸点有機溶媒としては、前記例と同じくDNPを用いた。比較例として、TCPを用いた場合を示す。

式(1)の硬調剤としては、前記B、Cを用い、それぞれを使用した試料についてデータを記すとともに、かかる化合物を用いない場合を併記する。

使用したシアン発色カプラーは、下記D式またはE式で示されるウレイドカプラーである。



本例において、各層は次のように調整した。

第1層…1.8gの高感度赤感性単分散沃臭化銀乳剤(Imol%-3.0mol%, r=1.6μ)、2.1gのゼラチン並びに0.40gのシアンカプラーを溶解した0.40gのDNPを含有している高感度赤感性乳剤層。

第2層…0.07gの2,5-ジ-t-オクチルヒドロキノン(汚染防止剤)を溶解した0.04gのn-ジブチルフタレート(DBP)及び0.8gのゼラチンを含有している中間層。

上記2層各々には上記組成物の他にゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。

結果は第2表に示す。

(以下余白)



第2表

試料No	カプラー 種類	式(1)の化合物 種類	濃度 1mol 当りのmol	高沸 点溶 媒	Fog	S <sub>i</sub>		S <sub>e</sub>
						Pog+0.1	Pog+0.3	
2-1	D	-	-	TP	0.21	100	100	100
2-2	E	-	-	TP	0.20	95	95	95
2-3	D	B	$7.5 \times 10^{-3}$	TP	0.23	105	120	120
2-4	D	C	$8.0 \times 10^{-3}$	TP	0.22	103	115	115
2-5	E	B	$7.5 \times 10^{-3}$	TP	0.23	99	104	104
2-6	E	C	$8.0 \times 10^{-3}$	TP	0.21	97	106	106
2-7	D	-	-	DNP	0.23	100	100	100
2-8	E	-	-	DNP	0.21	98	98	98
2-9	D	B	$7.5 \times 10^{-3}$	DNP	0.26	109	130	130
2-10	D	C	$8.0 \times 10^{-3}$	DNP	0.25	110	128	128
2-11	E	B	$7.5 \times 10^{-3}$	DNP	0.25	105	115	115
2-12	E	C	$8.0 \times 10^{-3}$	DNP	0.24	106	121	121

G式またはH式で示されるものである。

(以下余白)

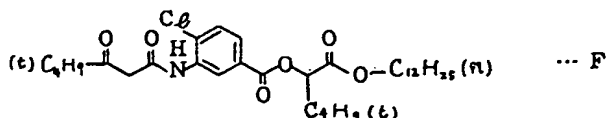


(实施例 3)

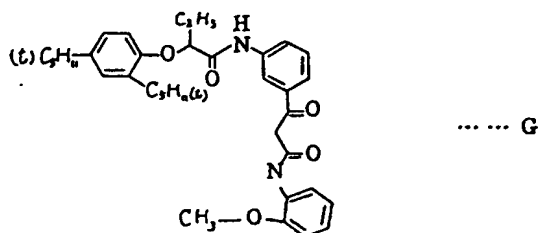
本発明の高沸点有機溶媒としては前記例と同じ DNP を用いた。比較例として、TCP を用いた場合を示す。

式(1)の硬調化剤としては、前記B、Cを用い、それぞれを使用した試料についてデータを記すとともに、かかる化合物を用いない場合を併記する。

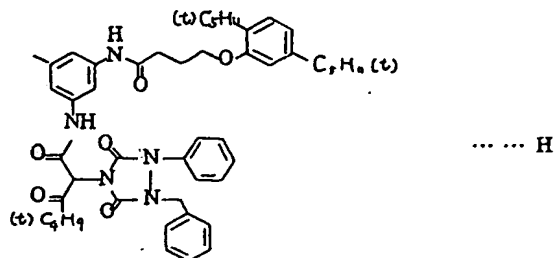
使用したイエロー発色カプラーは、下記F式、



第1層…青感性に色増感された2.3gの高感度単分散沃臭化銀(1mol% = 10mol%,  $r = 1.6\mu$ )乳剤、1.9gのゼラチン並びに0.80gのイエローカブラーを溶解した0.80gのDNPを含有する高感度青感性乳剤層。



第2層…2.3gのゼラチンを有する保護層。  
上記2層各々には上記組成物の他にゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。  
結果を第3表に示す。



本例において、各層は次のように調製した。

(以下余白)



本例も、前記2例と同様な傾向があり、本発明適用のものが良好な結果を示している。

## (実施例4)

次に、重層にした場合の実施例を説明する。

本実施例では、下引き加工したセルローストリアセテートフィルムからなり、ハレーション防止層（黒色コロイド銀0.40gおよびゼラチン3.0gを含有する）を有する透明支持体上に、下記の各層を順番に塗設することにより試料4を作製した。なお、前記例と同様、下のすべての実施例において、感光材料中への添加量は1㎡当たりのものを示し、又ハロゲン化銀乳剤とコロイド銀は銀に換算して示した。

各層は次の如きものである。なお、乳剤層は前記例と同様に調整した。

層1…赤感性に色増感された1.4gの低感度赤感性単分散沃臭化銀(Imol%-2.6mol%,  $r=0.8\mu$ )乳剤及び1.2gのゼラチン並びに0.8gの1-ヒドロキシ-4-( $\beta$ -メトキシエチルアミノカルボニルメトキシ)-N-( $\delta$ -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) プチ

第3表

試料No	カプラー種類	式(1)の化合物種類	Imol% 当り	Imol% 当り	Fog	S <sub>1</sub> Fog0.1	S <sub>2</sub> Fog0.3
3-1	P4GH	-	-	-	0.13	100	100
3-2	P4GH	B	0.02	0.02	0.14	112	120
3-3	P4GH	C	0.02	0.02	0.14	115	122
3-4	P4GH	-	-	-	0.14	115	115
3-5	P4GH	B	0.02	0.02	0.15	130	145
3-6	P4GH	C	0.02	0.02	0.15	132	148

ル)-2-ナフトアミド(シアンカプラーの1種)、0.075gの1-ヒドロキシ-4-(4-(1-ヒドロキシ- $\delta$ -アセトアミド-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)フェノキシ)-N-( $\delta$ -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ) プチル-2-ナフトアミド・ジナトリウム(カラーシアンカプラーの1種)、及び0.015gの1-ヒドロキシ-2-( $\delta$ -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-*n*-プチル)ナフトアミド、0.07gの4-オクタデシルスタシニイミド-2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-1-インダノン(DIR化合物の1種)を溶解した0.65gのトリクレジルホスフェート(TCP)を含有している低感度赤感性乳剤層。

層2…1.8gの高感度赤感性単分散沃臭化銀乳剤(Imol%-3.0mol%,  $r=1.6\mu$ 、2.7gのゼラチン並びに0.40gの前記Dのシアンカプラーを溶解した0.40gのDNPを含有している高感度赤感性乳剤層。

層3…0.07gの2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキシン(汚染防止剤)を溶解した0.04gの $\alpha$ -ジプチルフタレート(DBP)及び0.8gのゼラチンを含

有している中間層。

層4…緑感性に色増感された0.80gの低感度単分散沃化銀(Imol%-2.6mol%,  $r=0.8\mu$ )乳剤及び2.2gのゼラチン並びに0.8gの1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-(3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド)ベンズアミド)-5-ピラゾロン(マゼンタカプラーの1種)、0.15gの1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(1-サフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルスタシニイミドアニリン)-5-ピラゾロン(カラーマゼンタカプラーの1種)、0.016gのDIR化合物(前記と同じもの)を溶解した0.95gのTCPを含有している低感度緑感性乳剤層。

層5…緑感性に色増感された1.8gの高感度緑感性単分散沃臭化銀(Imol%-3.0mol%,  $r=1.6\mu$ )乳剤、1.9gのゼラチン並びに0.20gのマゼンタカプラー(前記Aのカプラー)及び0.049gのカラーマゼンタカプラーを溶解した0.60gのDNPを含有する高感度緑感性乳剤層。

層6…0.15gの黄色コロイド銀、0.2gの汚染防



止剤（層3に含有と同じもの）を溶解した0.11gのDBP及び1.5gのゼラチンを含有するイエローフィルター層。

層7…青感性に色増感された0.2gの低感度単分散沃臭化銀(1mol%-2.6mol%,  $r=0.8\mu$ ) 乳剤及び1.9gのゼラチン並びに1.5gの $\alpha$ -ヒバロイル- $\alpha$ -(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソイミダゾリジン-4-イル)-2'-クロロ-5'-( $\alpha$ -ドテシルオキシカルボニル) エトキシカルボニル) アセトアニライド(イエローカプラーの1種)を溶解した0.6gのTCPを含有する低感度青感性乳剤層。

層8…青感性に色増感された2.3gの高感度単分散沃臭化銀(1mol%-10mol%,  $r=1.6\mu$ ) 乳剤、1.9gのゼラチン並びに0.80gのイエローカプラー(前記F、G、Hのカプラー)を溶解した0.80gのDNPを含有する高感度青感性乳剤層。

層9…2.3gのゼラチンを有する保護層。

本例の爾後の処理工程は次の通りである。即ちこれらの試料の各々に光学複を介してニュートラル露光を与えた後それぞれ下記の処理工程で処理

して色素画像を得た。

#### 処理工程

発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

#### (発色現像液)

4-アミン-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-アニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2 硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g

水酸化カリウム 1.0g

水を加えて1ℓとする。

#### (漂白液)

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩 100.0g

エチレンジアミンテトラ酢酸 2アンモニウム塩 10.0g

臭化アンモニウム 150.0g

氷酢酸 10.0ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH 6.0に調整する。

#### (定着液)

チオ硫酸アンモニウム 175.0g

無水亜硫酸ナトリウム 8.6g

メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

#### (安定化液)

ホルマリン(37%水溶液) 1.5ml

コニダックス(小西六写真工業株式会社製)

7.5ml

水を加えて1ℓとする。

結果を第4表に示す。第4表より、本例のように重層にした場合も、本発明は低露光域での濃度低下の改善に効果的であることが明らかである。また、発色性はきわめて良好であった。

(以下余白)



第 4 表

試料 No.	カ プ ラ ー		式 (1) の化合物		高 沸 点 有 機 溶 媒	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
	種 類	該 1mol 当りのmol	種 類	該 1mol 当りのmol		Fog+0.1	Fog+0.3
比 較 例	4-1	<層 8> P <sub>1</sub> G <sub>1</sub> H	第3表 と同じ	—	3層共 TCP	100	100
		<層 5> A	0.02	—		100	100
		<層 2> D	0.03	—		100	100
実 施 例	4-2	<層 8> P <sub>1</sub> G <sub>1</sub> H	第3表 と同じ	B	3層共 DNP	117	129
		<層 5> A	0.02	B		119	130
		<層 2> D	0.03	B		125	133
	4-3	<層 8> P <sub>1</sub> G <sub>1</sub> H	第3表 と同じ	C	3層共 DNP	120	131
		<層 5> A	0.02	C		122	131
		<層 2> D	0.03	C		127	135

(発明の効果)

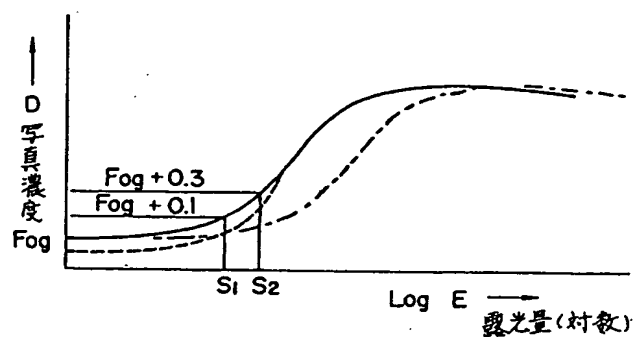
上述の如く、本発明によれば、カプラーの溶媒としてフェノール系高沸点溶媒を用いるので、安定した分散性が得られ、かつ高発色性を得ることができ、しかもその場合に低露光域での濃度低下を避けることができ、よって発色性が良好でしかも感度が速いハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の作用を説明するための特性曲線である。

特 許 出 願 人 小西六写真工業株式会社  
代 理 人 弁 理 士 高 月 亨

第 1 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**